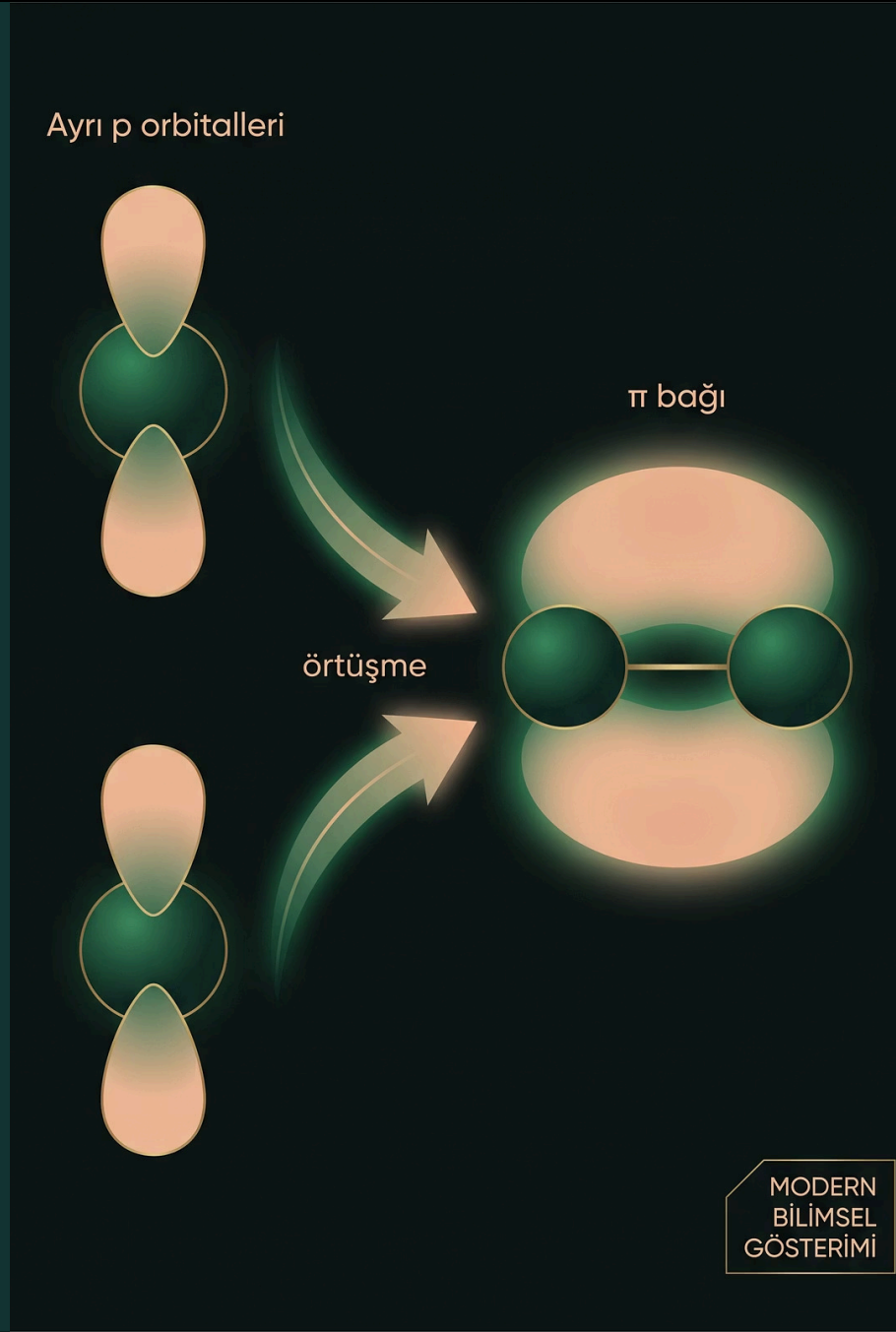
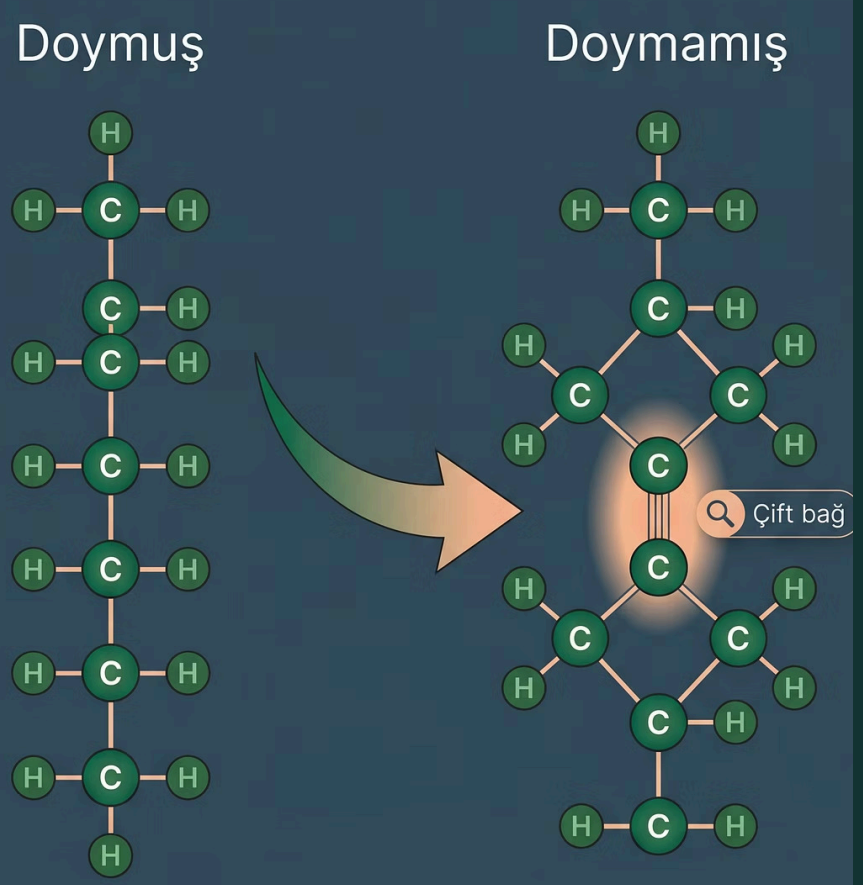
E1 Mekanizması: Unimoleküler Eliminasyon Reaksiyonları

Ders Sunumu

Teradigma





Saturated Carbon Chain to Unsaturated Molecule with Double Bond.

Eliminasyon Reaksiyonu Nedir?

Doymuş bir karbon iskeletinden belirli parçaların ayrılmasıyla yeni bir **pi (π) bağı** inşa edilir.

Yapısal Dönüşüm

Tekli bağlarla örülü bir yapıdan doymamış bir yapıya geçiş sağlanır

Hız Bağımlılığı

Bu dönüşümde reaksiyon hızı yalnızca tek bir molekülün durumuna bağlı kılınmıştır

E1 Tanımı

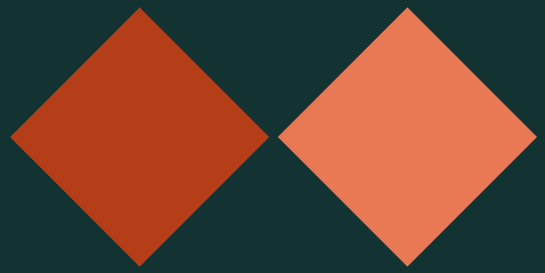
Bu özel duruma **E1 (Unimoleküler Eliminasyon)** adı verilir

E1: İki Perdeli Bir Dönüşüm

E1 mekanizması, her adımın sırası ve enerjisi önceden belirlenmiş iki ayrı basamak halinde işler.

Deprotonasyon

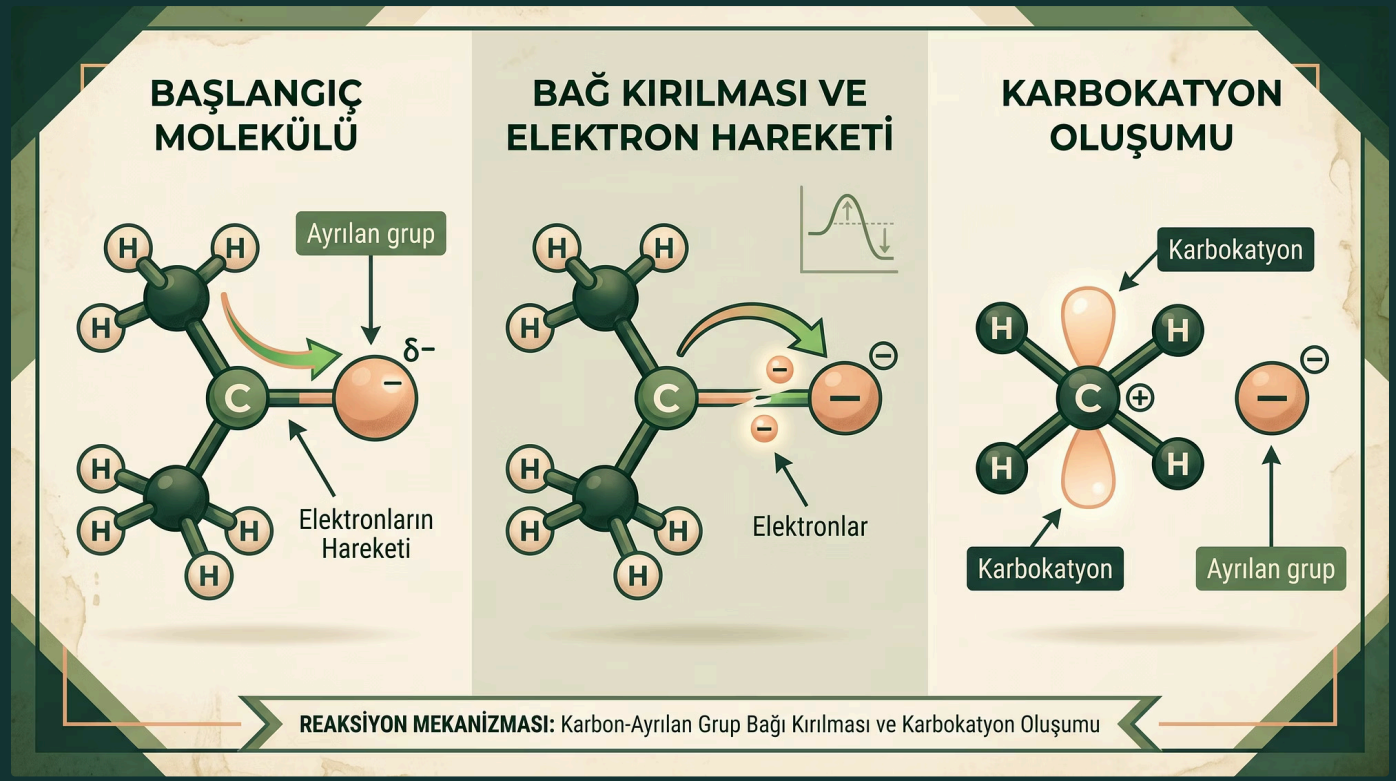
π bağ oluşur, hızlı adım.



İyonizasyon

Karbokatyon oluşur, yavaş, hız belirleyici.

> Tıpkı eski bir binanın yıkılıp yerine sağlam bir köprünün inşa edilmesi gibi; önce yıkım, sonra inşa.



1. Basamak: İyonizasyon

Karbon–Ayrılan Grup (C-LG) bağı kırılır; elektronlar ayrılan grupla birlikte ortamdan uzaklaştırılır.

Karbokatyon Oluşumu

Geride elektron eksiği, pozitif yüklü bir **karbokatyon** ara ürünü bırakılır

En Yavaş Adım

Çok yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiğinden tüm sürecin **en yavaş adımı** budur

Hız Belirleyici

Bu adım "hız belirleyici basamak" olarak belirlenir

Hız Denklemi: Sadece Tek Molekül

E1'de reaksiyon hızı yalnızca başlangıç maddesinin derişimine bağlı kılınmıştır.

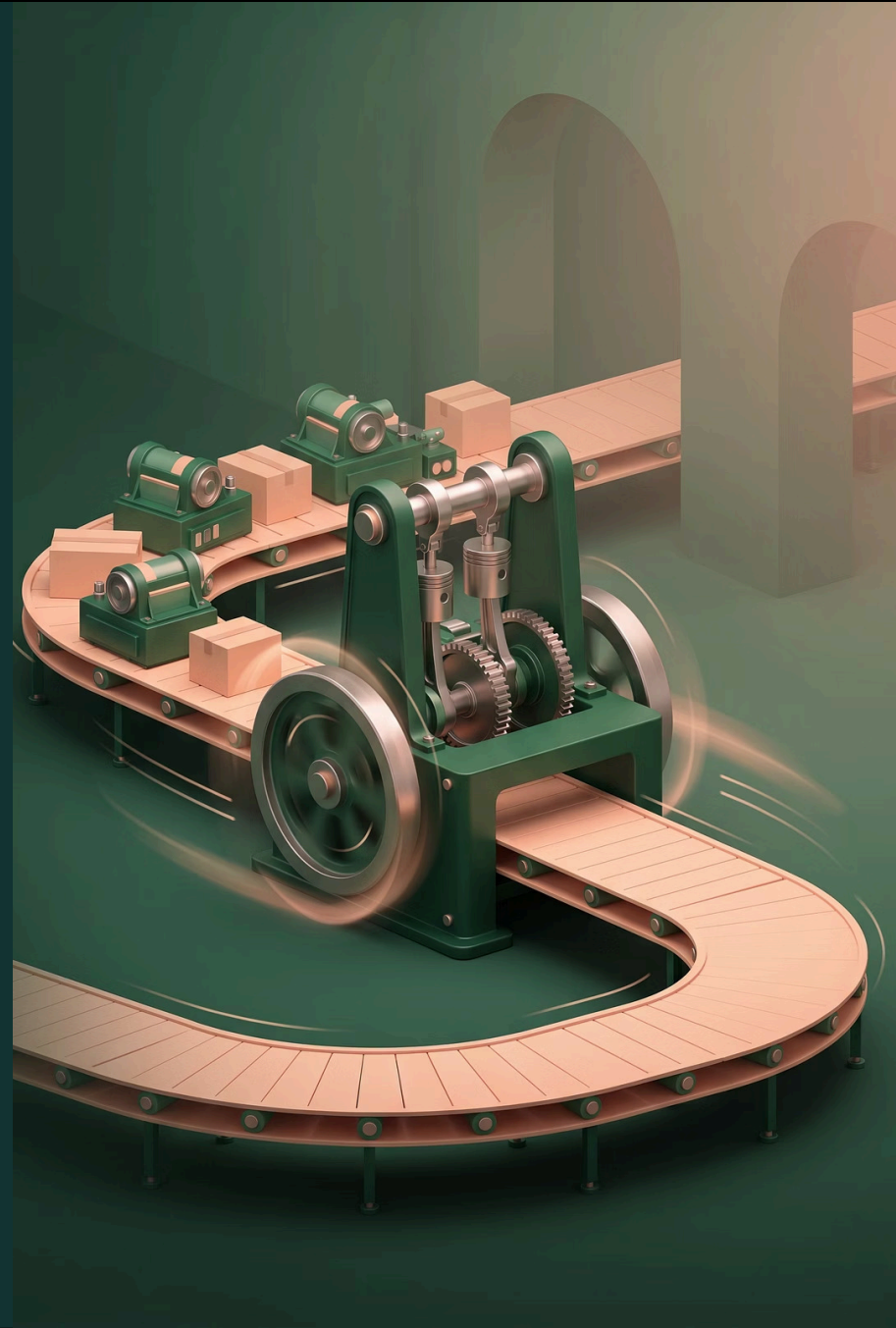
Baz Etkisizliği

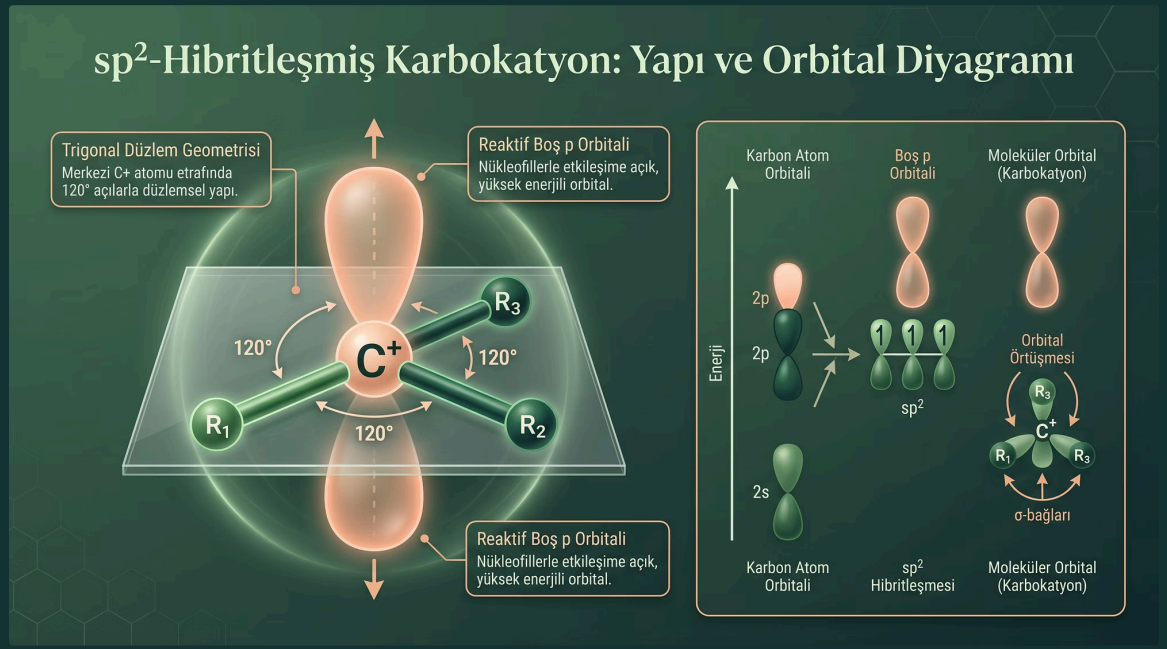
Dışarıdan gelen hiçbir bazın bu hıza etki etmesine izin verilmez

İç Kaynaklı Dönüşüm

Dönüşüm emri bizzat molekülün içine yerleştirilmiş titreşim enerjileri ve çözücü uyumundan kaynaklanır

> Bir fabrikadaki üretim hızı en yavaş makineye bağlıdır — E1'de de o makine karbokatyon oluşum adımıdır.





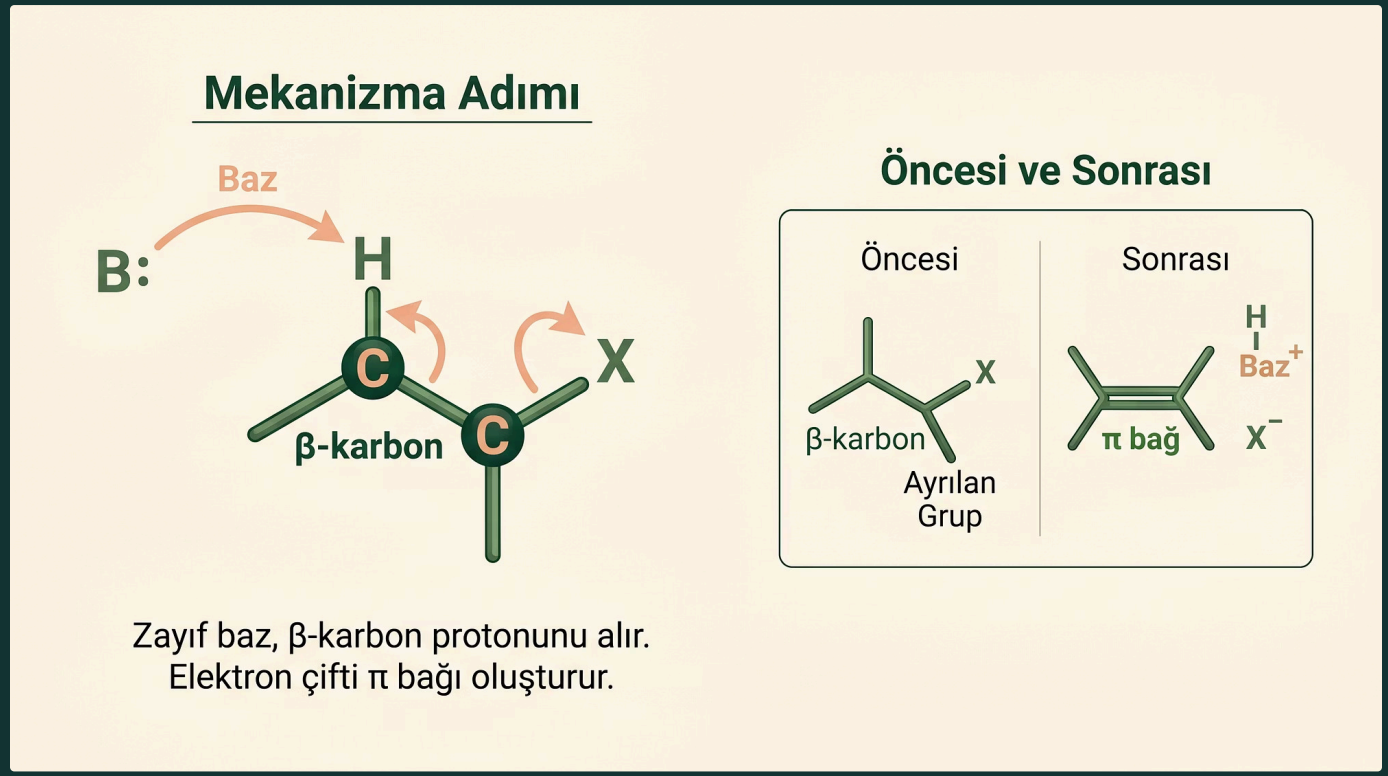
Karbokatyonun Geometrisi

Oluşan karbokatyon, dış yörüngesinde sekiz yerine yalnızca altı elektron taşır.

> **sp² Hibritleşmesi:** Bu kararsız form, **sp² hibritleşmesi** ile tamamen düzlemsel (trigonal planar) bir geometriye sokulur ve sonraki adım için hazır biçimde bekletilir.

Boş p yörüngesi yukarı ve aşağı doğru uzanır; bu geometri bir sonraki adımda pi bağı kurulmasına zemin hazırlar.

> Peki bu dengesiz yapı, sistemi çöküşe götürmeden neden ayakta durabilir?



2. Basamak: Deprotonasyon ve Pi Bağının Kurulması

Ortama görevlendirilmiş zayıf bir baz, komşu karbondan (β-karbonu) bir proton (H^+) koparır.

—

Proton Kopması

Koparılan protonun geride bıraktığı elektron çifti iki karbon arasına kayar

Pi Bağı Oluşumu

Yeni bir **pi (π) bağı** oluşur

Hızlı Tamamlanma

Bu adım düşük enerjiyle ve hızla tamamlanır

E1 ile E2 Karşılaştırması

Özellik	E1	E2
İşleyiş	İki basamaklı, karbokatyon ara ürünlü	Tek basamaklı, eş zamanlı
Hız denklemi	Yalnızca başlangıç maddesine bağlı (1. Derece)	Hem maddeye hem baza bağlı (2. Derece)
Baz gereksinimi	Zayıf baz yeterli, hızı etkilemez	Güçlü baz şarttır

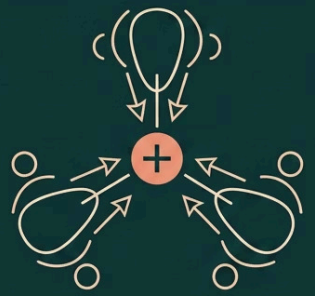
E1 Özeti: Karbokatyon ara ürünü oluşur, iki ayrı basamak, zayıf baz yeterli, hız yalnızca substrata bağlı.

E2 Özeti: Tek basamaklı eş zamanlı mekanizma, güçlü baz şart, hız hem substrat hem baza bağlı.

Karbokatyon Kararlılığı: Görünmez Destekler

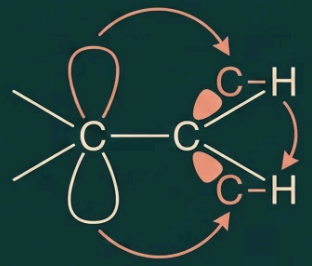
Karbokatyonun hayatta kalabilmesi, E1'in işleyebilmesi için zorunludur.

1) İndüktif Etki



Alkil grupları, elektron yoğunluğunu artı yüke iter. Yük dağılır.

2) Hiperkon-konjugasyon



Boş p-orbitali, komşu C-H bağlarının orbitalleriyle örtüşür. Elektronlar delokalize olur.

İndüktif Etki

Çevredeki alkil grupları elektron yoğunluğunu merkezdeki pozitif yüke doğru iter; yük tek noktada birikmez

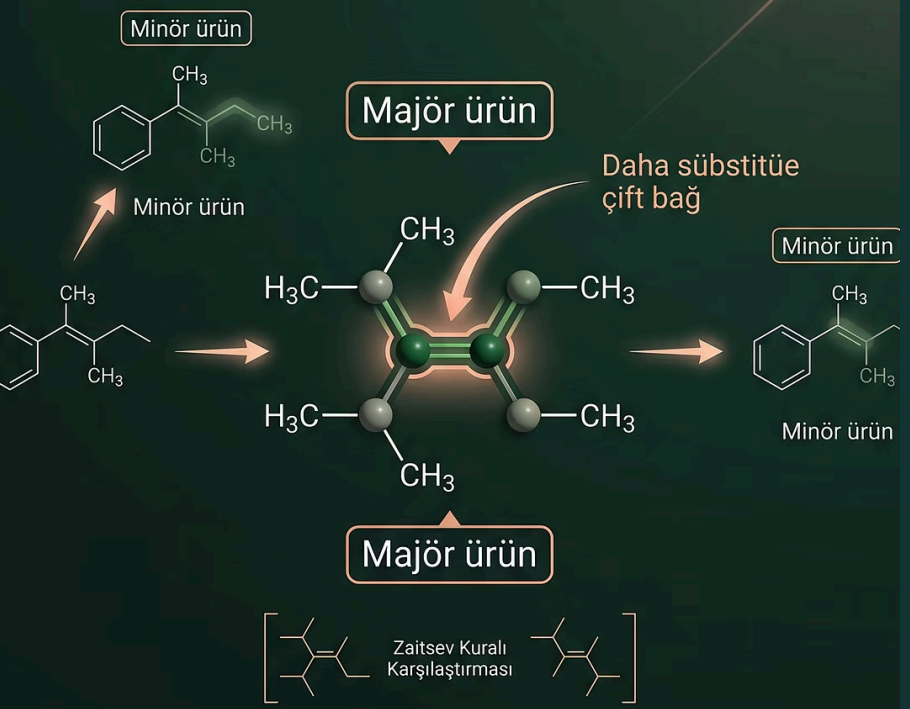
Hiperkonjugasyon

Boş yörünge ile komşu bağların dolu yörüngeleri uzayda paralel hizalanır; elektronlar gerçek bir bağ kurmadan boşluğa süzülerek yükü hafifletir

> Ağır yük taşıyan bir işçiye, yanındaki arkadaşların kendi yüklerini bırakmadan omuz vermesi gibi.

Karbokatyon Türleri ve Kararlılık Sıralaması

Tür	Bağlı Karbon Sayısı	Kararlılık	E1 Eğilimi
Tersiyer (3°)	Üç	En yüksek	Çok hızlı
Sekonder (2°)	İki	Orta	Orta hız
Primer (1°)	Bir	Düşük	Çok nadir
Metil	Hiç	Çok düşük	Gerçekleşmez



Zaitsev Kuralı: En Kararlı Yapıyı İnşa Etmek

Birden fazla pi bağı kurma ihtimali varsa, sistem rastgele ürün vermez.

En Kararlı Ürün

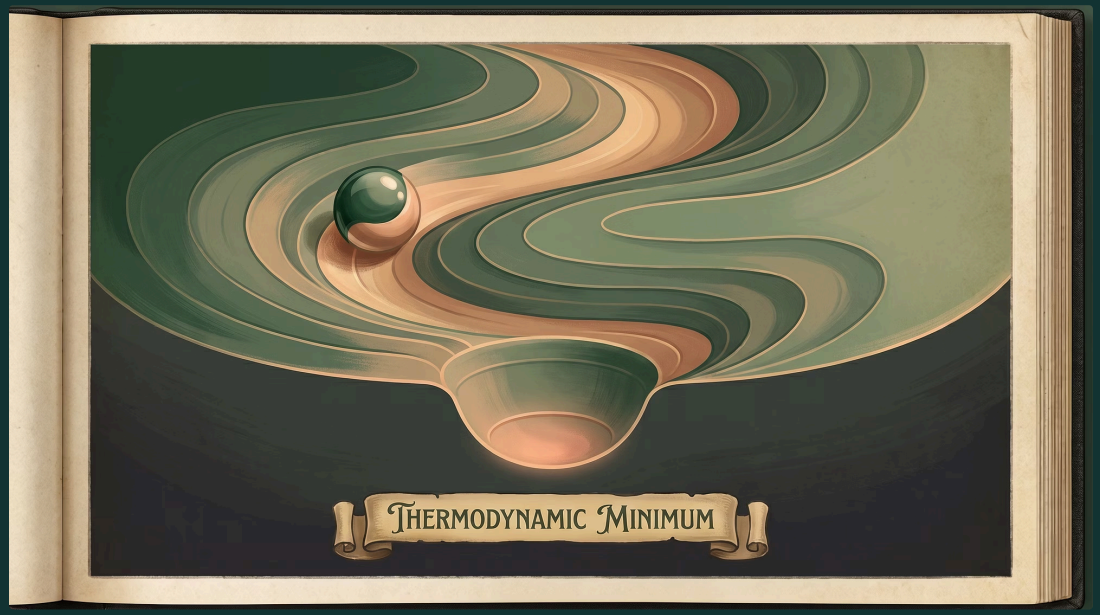
Her zaman **en çok karbon grubu barındıran** ve en kararlı yapı üretilecek şekilde yönlendirilir

β-Karbonu Seçimi

Üzerinde en az hidrojen taşıyan karbon, son hidrojenini vererek çift bağın kurulmasına aracılık eder

Trans İzomer Tercihi

Uzayda atomların birbirini sıkıştırmadığı ferah yapılar (*trans* izomerleri) büyük bir ustalıkla seçilir

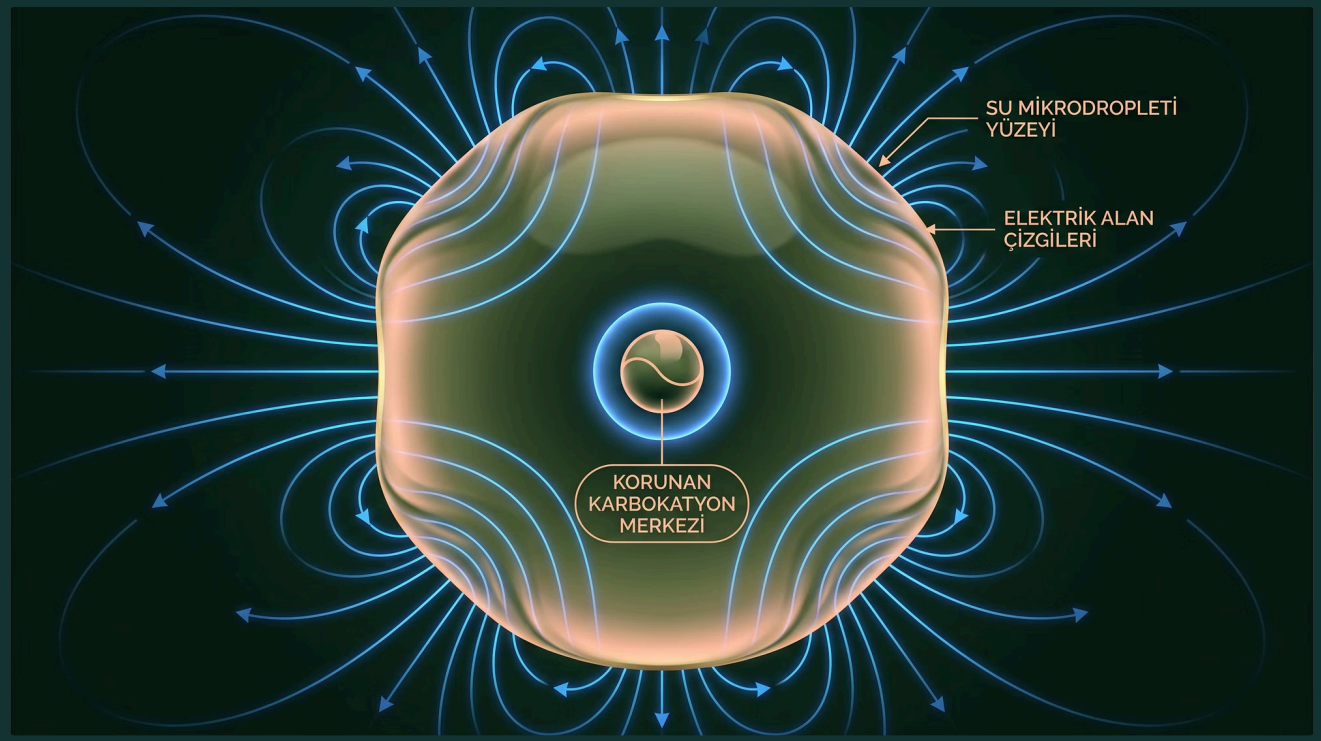


Zaitsev Kuralının Sırrı: Termodinamik

Bu seçimin arkasında **minimum enerji prensibi** yatar.

Termodinamik Optimizasyon: Moleküller her zaman en düşük enerjili, en rahat konuma geçmek üzere programlanmıştır. Bu kural, sistemin kaotik değil; belirli bir amaca yönelik çalıştığını ortaya koyar.

> Kör ve şuursuz zerrelerin termodinamik optimizasyonu "tercih etmesi" mümkün müdür — yoksa bu tercih onlara mı yüklenmiştir?



Mikro-Damlacık Kalkanları: 2023 Keşfi

Uzun yıllar karbokatyonların su içinde anında yok olduğu sanılıyordu. 2023'te bu görüş değişti.

Devasa Elektrik Alanı

Su mikro-damlacıklarının (microdroplets) yüzeyinde **santimetrede on milyonlarca voltluk** devasa elektrik alanları yerleştirildiği keşfedildi

Koruyucu Kalkan

Bu alan, karbokatyonu sararak suyun yıkıcı etkisinden korur

Uzun Ömürlü Kararlılık

Karbokatyon, saniyeler boyunca kararlı kalabilir

Kuantum Tünelleme: Hayalet Atom

Klasik fiziğe göre moleküllerin reaksiyona girebilmesi için enerji dağını tırmanarak aşması gerekir.

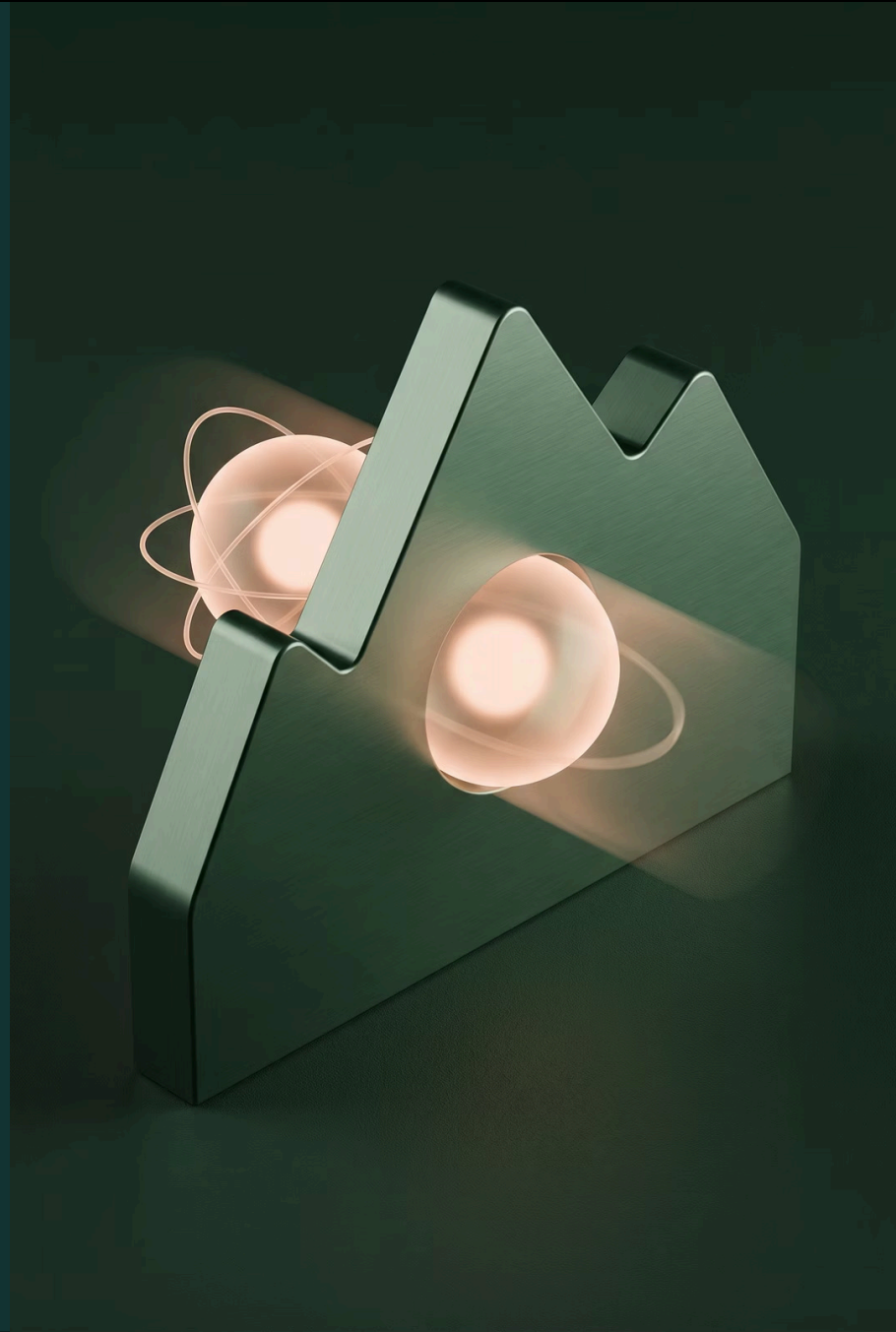
Dalga-Parçacık İkilemi

Maddeye dalga özelliği de kodlandığı için karbon gibi ağır atomlar, o enerji dağının **içinden tünel açarak** geçebilir

Derin Fiziksel Sanat

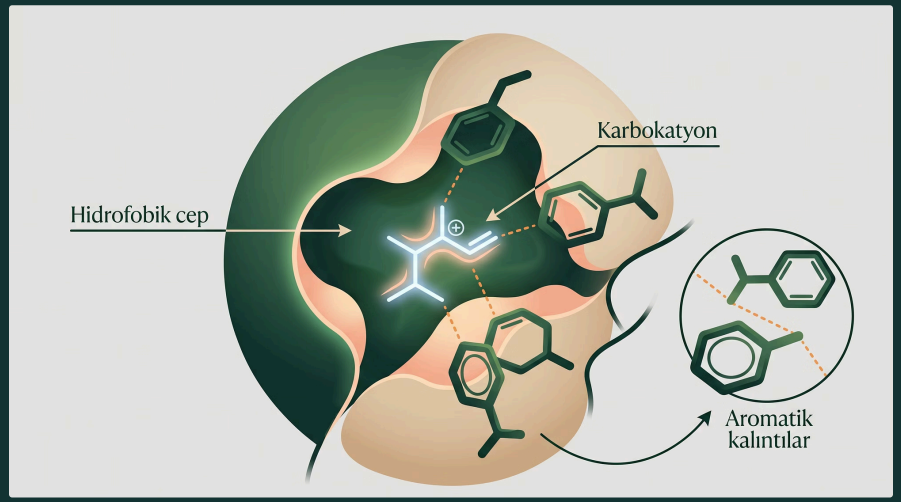
Bu durum, moleküler hareketlerin kaba kuvvetle değil; derin bir fiziksel ve matematiksel sanatla idare edildiğini ortaya koyar

> Kör bir zerrenin hangi hesabı yaparak bu tüneli bulduğunu sormak gerekir.



Bitkilerdeki Parfüm Fabrikaları: Terpen Sentazlar

Çam, limon ve gül kokularını veren **terpen** molekülleri E1 mekanizmasıyla üretilir.



Karbokatyon Oluşumu

Terpen Sentaz enzimleri sıradan bir molekülden karbokatyon oluşturur

Hidrofobik Cep Koruması

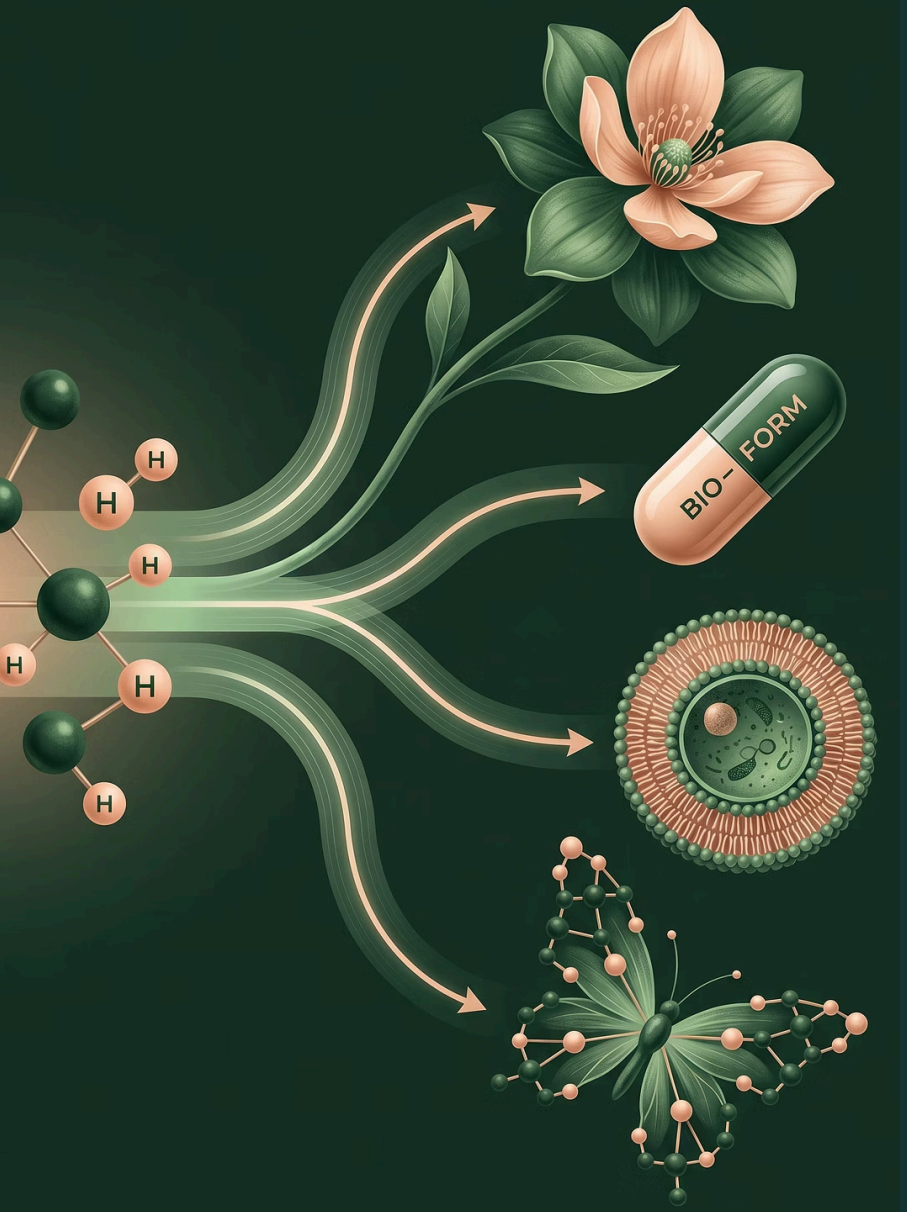
Enzimin içindeki hidrofobik "cep" bu kararsız yapıyı korur

Katyon-π Etkileşimi

Cep duvarları ile karbokatyon arasında **Cation-π etkileşimi** kurulur; karbokatyon sanki görünmez bir mıknatısla asılı tutulur

Koku Molekülü Salınımı

Katlanıp şekillenen yapı, tam istenen koku molekülü olarak dışarı salınır



Hammadde ile Sanat Eseri Arasındaki Uçurum

Karbon ve hidrojen, evrenin sıradan yapı tuğlalarıdır. Ancak enzimlerin içindeki tezgâhlarda bir araya getirildiklerinde ortaya çıkan sonuçlar olağanüstüdür.

Kanser İlaçları

Kanser tedavisinde kullanılan ilaçlar

Kolesterol

Hücre zarını ayakta tutan kolesterol

Çiçek Kokuları

Kilometrelerce öteden böcekleri çeken çiçek kokuları

> Kendi başına bir saniye bile var olamayan karbokatyon, yaşamı ayakta tutan binlerce molekülün temel taşı olarak istihdam edilmiştir. Bu istihdam kimin tasarımıdır?

Sistemin Bize Söyledikleri

Bilim "nasıl" sorusunu büyük bir başarıyla yanıtlar. Ama bu verilerin üzerine düşünce inşa edildiğinde farklı bir kapı aralanır.

Şuursuz Zerrelerin Sınırı

Kuantum tünelleri, mikro-elektrik kalkanları, hiperkonjugasyon ve Zaitsev optimizasyonu — bunların tamamı **şuursuz zerrelerin kendi kararları** değildir

Akla Zıt Senaryo

Kör ve sağır zerrelerin bu kusursuz düzeni kendi başlarına kurması akla zıttır

Zorunlu Sonuç

Ortada kusursuz işleyiş, hassas ayar ve şaşmaz kanun varsa; bunları atfetmek için **İlim, İrade ve Kudret sahibi** bir fail gerekir

Özet: E1 Mekanizmasının Büyük Tablosu

1 İyonizasyon — Hız Belirleyici Adım

İyonizasyon en zorlu ve en yavaş adımdır; hız bu basamakla belirlenir

2 Karbokatyon Kararlılığı

Karbokatyon kararlılığı indüktif etki ve hiperkonjugasyonla sağlanır; tersiyer yapılar en kararlısıdır

3 Zaitsev Kuralı

Zaitsev kuralı sistemin her zaman en kararlı ürünü verecek şekilde yönlendirildiğini gösterir

4 Modern Keşifler

Mikro-damlacık kalkanları ve **kuantum tünelleme**, mekanizmanın derinliğini gözler önüne serer

5 Terpen Sentazlar

Terpen sentazlar, bu mekanizmanın canlı hücredeki en sanatlı uygulamasıdır